

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296035

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/672	NNH		C 0 8 G 63/672	NNH

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

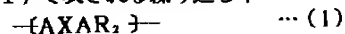
(21) 出願番号	特願平8-112524	(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成8年(1996)5月7日	(72) 発明者	森下 貴之 京都府京都市下京区東中筋五条下ル天使突 抜3丁目448-3
		(72) 発明者	松尾 幸晶 京都府京都市下京区中堂寺壬生川町29-1
		(72) 発明者	磯田 忠三 京都府宇治市神明宮北64-9
		(72) 発明者	利久 香織 奈良県天理市平等坊町26-12
		(74) 代理人	弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 吸水性材料

(57) 【要約】

【課題】水に対する溶出量が著しく少なく優れた吸水性を備えた吸水性材料を提供する。

【解決手段】下記の一般式(1)で表される繰り返し単



位から構成される吸水性高分子化合物を主成分とする吸水性材料である。

【化1】

とからなり、その付加形態が

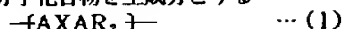
$$-(CH_2 CH_2 O)- \text{---} (CH_2 \overset{\overset{C_2 H_5}{|}}{CHO}) \text{---} (CH_2 CH_2 O)-$$

である(ただし、m, n, pは1以上の正数である。また、繰り返し数m, n, pより計算される重量比は44(m+p)/72n=85/15~95/5に設定され、また、各繰り返し単位m, pより計算される重量割合において、p/(m+p)が50重量%以上となるよう設定される)。そして、Xは活性水素基を2個有する有機化合物の残基であり、R₂は直鎖状ジカルボン酸類化合物残基であって、かつ炭素数12~36である。]

位から構成される吸水性高分子化合物を主成分とする吸水性材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で表される繰り返し単位から構成される吸水性高分子化合物を主成分とする*



(上記式(1)中、Aは $\text{---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]---}$ と $\text{---[CH}_2\text{CHO]---}$ とからなり、その付加形態が

$\text{---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]---[CH}_2\text{CHO]---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]---}$ である(ただし、m、n、pは1以上の正数である。また、繰り返し数m、n、pより計算される重量比は $44(m+p)/72n=85/15 \sim 95/5$ に設定され、また、各繰り返し単位m、pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)$ が50重量%以上となるよう設定される)。そして、Xは活性水素基を2個有する有機化合物の残基であり、R₂は直鎖状ジカルボン酸化合物残基であって、かつ炭素数12~36である。)

*ことを特徴とする吸水性材料。

【化1】

【請求項2】 吸水性高分子化合物が、下記の(A)および(B)を反応させてなるものであって、1分子中の直鎖状ジカルボン酸化合物残基の平均個数が3~21である請求項1記載の吸水性材料。

(A) 活性水素基を2個有する有機化合物に、エチレンオキシドを付加重合させ、ついでブチレンオキシドを付加重合させ、さらにエチレンオキシドを付加重合させてなる重量平均分子量5000~30000のポリアルキレンオキシド化合物。

(B) 下記(a)および(b)の少なくとも一方。

(a) 炭素数12~36の直鎖状ジカルボン酸。

(b) 炭素数12~36の直鎖状ジカルボン酸の低級アルキルエステル。

【請求項3】 吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物(A)の分子量で除算した値が3~21である請求項2記載の吸水性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高吸水性を備え、かつ水に対する溶出が極めて少なく、さらに容易に成形可能な吸水性材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、吸水性を有する材料は、高吸水性樹脂を主として、これを単独または複合化により様々な形態に加工され、衛生材料をはじめ、おむつ、トレーに使用される鮮度保持シート等に用いられている。例えば、食料品の鮮度保持に使用されるシートとしては、サンドイッチ構造に、高吸水性樹脂層を挟んでその両面に紙や不織布が配置された吸水シートがあげられる。しかしながら、このような従来の高吸水性樹脂を使用した吸水シートにおいては、高吸水性樹脂そのものが微粒子であることから、紙や不織布に直接添加する方法をとつ※50

※しているため、紙や不織布の面全体に均一に担持させることが極めて困難である。したがって、吸水シートの各部分により吸水性能が異なるという問題を有している。さらに、吸水時には、高吸水性樹脂の膨張により体積が大きくなることから、一定以上の厚みが必要となり厚みの薄いシートを作製することが困難であるという問題も有している。このように、従来の吸水シートでは、厚みの薄いものが得られ難く、また、品質上も優れたものは得られ難い。そのうえ、市場に出回っている高吸水性樹脂では、その一部が水に溶解するため、食品および医薬品関係において実用上の問題以上にその使用が制限されているのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このようなことから、この出願人は、紙製基材に、ポリエチレンオキシドあるいは特定の水溶性高分子化合物を含浸させて、その後、この含浸紙製基材に、電離性放射線または活性光線を照射して上記高分子化合物を架橋させて吸水性樹脂化した吸水紙を提案している(特願平5-188057号)。しかしながら、このような方法においても、架橋と同時に分解も生起すると考えられ、水に対する溶出が抑制されないという問題を有している。そのため、上記吸水紙を、高い安全性が要求される食品用の鮮度保持シートおよび医薬品用として用いることができない。

【0004】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、水に対する溶出量が極めて少なく、優れた吸水性を備えた吸水性材料の提供をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明の吸水性材料は、下記の一般式(1)で表される繰り返し単位から構成される吸水性高分子化合物を主成分とするという構成をとる。

【0006】

—(AXAR₂)—* * 【化2】
…(1)

〔上記式(1)中、Aは—(CH₂ CH₂ O)—と—(CH₂ $\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CHO}}}$)—
とからなり、その付加形態が

—(CH₂ CH₂ O)— $\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CHO}}}$ —(CH₂ CH₂ O)— $\overline{\text{P}}$ —であ
る(ただし、m、n、pは1以上の正数である。また、繰返し数m、
n、pより計算される重量比は44(m+p)/72n=85/15
~95/5に設定され、また、各繰返し単位m、pより計算される
重量割合において、p/(m+p)が50重量%以上となるよう設定
される)。そして、Xは活性水素基を2個有する有機化合物の残基で
あり、R₂は直鎖状ジカルボン酸類化合物残基であって、かつ炭素数
12~36である。〕

【0007】本発明者らは、高い吸水性を有することは
もちろん、水に対する溶出量の極めて少ない材料を得る
ために一連の研究を重ねた。その結果、前記一般式

(1)で表される特殊な構造の吸水性高分子化合物、す
なわち、式(1)中のアルキレンオキシド鎖部分の付加
形態が、ブチレンオキシド鎖の両端にエチレンオキシド
鎖が存在する形態をとっており、このような構造に起因
して水に対する溶出量が非常に少なくなる。さらに、式
(1)中のR₂が直鎖状ジカルボン酸類化合物残基であ
って、かつ炭素数12~36のものとなる構成をとるこ
とにより、より吸水倍率が高く、しかも水に対する溶出
量が極めて少ない材料が得られることを見出し本発明に
到達した。なお、上記直鎖状ジカルボン酸とは、枝分か
れしていない直線状に結合した炭素鎖を有するカルボン
酸をいう。

【0008】なかでも、このような前記一般式(1)で
表される特殊な構造の吸水性高分子化合物の重量平均分
子量を前記ポリオキシアルキレン化合物(A)の分子量
で除算した値(すなわち、上記吸水性高分子化合物1分
子中のジカルボン酸類化合物残基の平均個数)が3~2
1の範囲に設定されたものは、フィルム成形性、加工
性、機械物性および水に対する溶出量が極めて少なく吸
水倍率も比較的大きい吸水性材料として有用である。

【0009】さらに、上記R₂である直鎖状ジカルボン 40
酸類化合物残基の形成材料となる炭素数12~36の直※

※鎖状ジカルボン酸(a)、および、炭素数12~36の
直鎖状ジカルボン酸の低級アルキルエステル(b)の少
なくとも一方は、低級の脂肪族ジカルボン酸化合物、お
よび、芳香族ジカルボン酸化合物と比較してエステル化
反応あるいはエステル交換反応が容易にまた迅速に進行
することができ好ましい。

【0010】加えて、本発明の吸水性高分子化合物は、
その構造がイオン性を有しないため、その吸水性能は水
中の塩類の影響を全く受けないという効果を有する。

【0011】なお、本発明において、高吸水性を有する
とは、吸水倍率10倍以上の性能を備えていることをい
う。

【0012】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳
しく説明する。

【0013】本発明の吸水性材料は、特殊な構造の吸水
性高分子化合物を主成分として用いることにより得られ
る。なお、本発明において主成分とするとは、主成分の
みからなる場合も含める趣旨である。

【0014】上記特殊な構造の吸水性高分子化合物は、
下記的一般式(1)で表される繰返し単位から構成され
るものである。

【0015】

【化3】

5

—{AXAR₂}— … (1)

6

(上記式(1)中、Aは $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ と $\text{—CH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CHO}}}\text{—}$

とからなり、その付加形態が

$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}\text{—}\text{—CH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CHO}}}\text{—}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}\text{—}$ であ

る(ただし、m、n、pは1以上の正数である。また、繰返し数m、

n、pより計算される重量比は $44(m+p)/72n=85/15$

～ $95/5$ に設定され、また、各繰返し単位m、pより計算される

重量割合において、 $p/(m+p)$ が50重量%以上となるよう設定

される)。そして、Xは活性水素基を2個有する有機化合物の残基で

あり、R₂は直鎖状ジカルボン酸類化合物残基であって、かつ炭素数

12～36である。)

【0016】上記式(1)中において、Aで表されるアルキレンオキシド鎖部分の付加形態は、上記のように、繰返し単位mで表されるエチレンオキシド鎖と、繰返し単位pで表されるエチレンオキシド鎖が、繰返し単位nで表されるブチレンオキシド鎖を挟んで両末端に位置するような形態をとる。そして、Aで表されるアルキレンオキシド鎖部分のうち繰返し単位mおよびpで表される二つのエチレンオキシド鎖が、アルキレンオキシド鎖部分中85～95重量% (以下「%」と略す) 存在し、繰返し単位nで表されるブチレンオキシド鎖が、アルキレンオキシド鎖部分中5～15%存在する。すなわち、繰返し単位mおよびpで表される二つのエチレンオキシド鎖が85%未満(ブチレンオキシド量が15%を超える)では、吸水性能が低下し、逆にエチレンオキシド鎖が95%を超える(ブチレンオキシド量が5%未満)と、水に対する溶出量が多くなるからである。さらに、これら繰返し数m、n、pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=85/15\sim95/5$ となるよう設定され、より好ましくは $44(m+p)/72n=85/15\sim92/8$ である。このような範囲に設定することにより、吸水性能高分子化合物の吸水倍率も比較的大きくかつ水への溶出が極めて低いものとなる。また、R₂である、直鎖状ジカルボン酸類化合物残基(炭素数12～36)と結合する、繰返し単位pで表されるエチレンオキシド鎖においては、 $p/(m+p)$ が50%以上に設定されなければならない。より好ましくは $p/(m+p)$ が60～80%である。すなわち、二つのエチレンオキシド鎖(繰返し部分m、p)の合計量中繰返し部分pが50%以上に設定されることにより、エステル化反応およびエステル交換反応が容易となる。なお、上記m、n、pは、繰返し数であって平均付加モル数と同意義である。

【0017】上記式(1)で表される繰返し単位から構成される特殊な吸水性能高分子化合物は、下記に示す二成分、(A)および(B)を用いて得られる。

*【0018】(A) 活性水素基を2個有する有機化合物に、エチレンオキシドを付加重合させ、ついでブチレンオキシドを付加重合させ、さらにエチレンオキシドを付加重合させてなる重量平均分子量5000～30000のポリアルキレンオキシド化合物。

(B) 下記(a)および(b)の少なくとも一方。

(a) 炭素数12～36の直鎖状ジカルボン酸。

(b) 炭素数12～36の直鎖状ジカルボン酸の低級アルキルエステル。

【0019】上記(A)の活性水素基を2個有する有機化合物としては、主として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ポリテトラメチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等の脂環式ジオール、ブチルアミン、ラウリルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン等のアミン類があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0020】また、上記活性水素基を2個有する有機化合物に付加重合させるエチレンオキシド、および、ブチレンオキシドにおいては、3段階に付加重合させる際の全エチレンオキシド量(最初と最後に付加重合させるエチレンオキシド量)を、全体の80～90%に設定し、ブチレンオキシド量を全体の10～20%に設定することが好ましい。すなわち、エチレンオキシド量が80%未満(ブチレンオキシド量が20%を超える)では、吸水性能が低下し、逆にエチレンオキシド量が90%を超える(ブチレンオキシド量が10%未満)と、水に対する溶出量が多くなるからである。

【0021】そして、上記(A)は、上記各成分を用いて、例えば、つぎのようにして得られる。すなわち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性アルカリを触媒として、約90～200℃の温度で、まず、活性水素基を2個有する有機化合物にエチレンオキシドを付加重

合させる。ついで、これにブチレンオキシドを付加重合させる。さらに、エチレンオキシドを付加重合させる。このようにして活性水素基を2個有する有機化合物にエチレンオキシド、ブチレンオキシド、エチレンオキシドをブロックで付加重合させることにより得られる。

【0022】上記各成分を用いて得られる(A)のポリアルキレンオキシド化合物は、重量平均分子量が5000~30000の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは10000~30000である。すなわち、重量平均分子量が5000未満では、得られた吸水性高分子化合物のシート成形性が低下する。逆に、30000を超えると、アルキレンオキシド付加反応での反応速度が著しく低下する傾向がみられるからである。

【0023】上記(A)と反応させる(B)の化合物は、前述のように、炭素数12~36の直鎖状ジカルボン酸(a)、および、炭素数12~36の直鎖状ジカルボン酸の低級アルキルエステル(b)の少なくとも一方である。より詳しく説明すると、炭素数12~36の飽和直鎖脂肪族ジカルボン酸、炭素数12~36の不飽和直鎖脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの低級アルキルエステルが用いられる。より好ましくは上記化合物において、炭素数が14~27の直鎖状ジカルボン酸およびその低級アルキルエステル、特に好ましくは炭素数16~24の直鎖状ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルがあげられる。上記炭素数12~36の直鎖状ジカルボン酸としては、具体的には、1,10-デカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸、1,32-ドリアコンタンメチレンジカルボン酸等があげられ、上記その低級アルキルエステルとしては、これらジカルボン酸のメチルエステル、ジメチルエステル、エチルエステル、ジエチルエステル、プロピルエステル、ジプロピルエステル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、特に反応の容易性という観点から、上記ジカルボン酸の低級エステルを用いることが好ましい。

【0024】本発明の吸水性材料は、上記(A)と(B)とを用い、つぎのように反応させて得られる。すなわち、前述のように反応させてポリアルキレンオキシド化合物(A)を準備し、これに上記(B)を添加した後、昇温させ、80~250℃の加熱下において0.001~20mmHgの減圧にして脱水または脱アルコールを行うことにより得られる。この間の反応時間としては、通常、30分~6時間である。

【0025】そして、上記(A)と(B)とを反応させる際の両者の配合割合(A/B)は、具体的には、当量比で、A/B=1/0.8~1/3の範囲に設定することが好ましい。より好ましくはA/B=1/0.9~1/1.5である。

【0026】このようにして得られる吸水性高分子化合

物は、重量平均分子量が10000~300000の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは50000~200000である。すなわち、1分子中のジカルボン酸化合物残基の平均個数は3~21の範囲に設定されることが好ましく、特に好ましくは10~21である。なお、上記1分子中のジカルボン酸化合物残基の平均個数は、 $\left[\left(\text{吸水性高分子化合物の重量平均分子量} \right) / \text{ポリアルキレンオキシド化合物(A)の分子量} + 1 \right]$ にて算出される。

【0027】本発明の吸水性材料には、上記特殊な吸水性高分子化合物以外に、優れた吸水性等の特性を損わない範囲内で、その用途等に応じて、例えば、安定剤、着色剤、紫外線吸収剤および他の吸水性樹脂等を適宜に配合してもよい。

【0028】本発明の吸水性材料としては、その使用に応じて適宜の形状に成形して供される。例えば、フィルム状、シート状、ペレット状、糸状、粉末状、フレーク状等があげられる。特に、この吸水性材料はフィルム形成能に優れており、適宜の厚みのフィルム状に、またはシート状に成形可能である。

【0029】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0030】

【実施例1】エチレングリコール62重量部(以下「部」と略す)に、触媒下(KOH)、エチレンオキシドを6380部(付加モル数:145モル)単独で付加重合させてポリアルキレンオキシド化合物の中間物質(1)を得た。この中間物質(1)をJIS K1557よりOHV(水酸基価)を測定し、OHV17.4より重量平均分子量6442を得た。

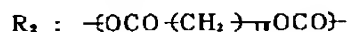
【0031】つぎに、上記中間物質(1)5520.6部にブチレンオキシド1912.8(付加モル数:31モル)部付加重合せしめ、同様の方法でOHV12.9より重量平均分子量8674の中間物質(2)を得た。その後、中間物質(2)7417.98部に、もう一度エチレンオキシドを5456.16部(付加モル数:138モル)付加重合せしめ、同様の方法でOHV7.4より重量平均分子量15230のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0032】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、オクタデカン-1,18-ジカルボン酸ジメチルを2.67部(当量比=1/1.1)加え、エステル交換反応を行い重量平均分子量130000の吸水性高分子化合物を得た。この吸水性高分子化合物の分子量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー(HLC-8020;東ソー社製、以下同じ)を用い、溶離液はアセトニトリル/水[=6/4(容積比)]の混合溶媒とし、ポリエチレンオキシドを標準物質として得た検量線より測定を行った。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分

子量で除算した値は8.5である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位から構成され、X、R₂、m、n、pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰り返し数m、n、pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=85/15$ (エチレンオキシド部分は85%)に設定され、繰り返し単位m、pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)=50\%$ である。

【0033】

【化4】

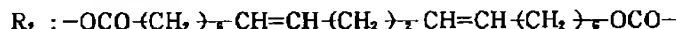
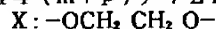


$$m=145, n=31, p=138$$

【0034】

【実施例2】上記実施例1と同様にしてポリアルキレンオキシド化合物を作製した。このとき、中間物質(1)を得るためエチレングリコール62部に、触媒下(KOH)に付加重合させたエチレンオキシドの部数は3608部(付加モル数:82モル)で、上記方法よりOHVを測定し、OHV30.6より重量平均分子量3670を得た。つぎに、中間物質(1)3303部に、ブチレンオキシド907.2部(付加モル数:14モル)付加重合せしめ、OHV24.0より重量平均分子量4678の中間物質(2)を得た。この中間物質(2)3789.18部に、もう一度エチレンオキシドを4419.36部(付加モル数:124)付加重合せしめ、OHV11.1より重量平均分子量10134のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0035】について、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、オクタデカン-1,18-ジカルボン酸ジメチルを3.83部(当量比=1/1.05)加え、エステル交換反応を行い、実施例1と同様の方法で分子量測定を行い重量平均分子量150000の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は14.8である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位から構成され、X、R₂、m、n、pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰り返し数m、n、pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=9/1*$



$$m=65, n=7, p=151$$

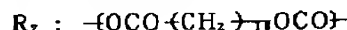
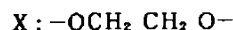
【0040】

【実施例4】1,6-ヘキサジオールを用い、上記実施例1と同様にしてポリアルキレンオキシド化合物を作製した。このとき、中間物質(1)を得るため、1,6-ヘキサジオール118部に、触媒下(KOH)に付加重合させたエチレンオキシドの部数は3212部(付加モル数:73モル)で、上記方法よりOHVを測定し、OHV33.7より重量平均分子量3330を得

* (エチレンオキシド部分は90%)に設定され、繰り返し単位m、pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)=60\%$ である。

【0036】

【化5】



$$m=41, n=7, p=62$$

10 【0037】

【実施例3】上記実施例1と同様にしてポリアルキレンオキシド化合物を作製した。このとき、中間物質(1)を得るためエチレングリコール62部に、触媒下(KOH)に付加重合させたエチレンオキシドの部数は5720部(付加モル数:130モル)で、上記方法よりOHVを測定し、OHV19.4より重量平均分子量5782を得た。つぎに、中間物質(1)4253.4部に、ブチレンオキシド741.51部(付加モル数:14モル)付加重合せしめ、OHV16.5より重量平均分子量6790の中間物質(2)を得た。この中間物質(2)6044.22部に、もう一度エチレンオキシドを11828.51部(付加モル数:302モル)付加重合せしめ、OHV5.6より重量平均分子量20078のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0038】について、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、8,12-イコサジエン二酸ジメチルエステルを1.91部(当量比=1/1.05)加え、エステル交換反応を行い、実施例1と同様の方法で分子量測定を行い、重量平均分子量200000の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は10.9である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位から構成され、X、R₂、m、n、pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰り返し数m、n、pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=85/15$ (エチレンオキシド部分は85%)に設定され、繰り返し単位m、pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)=70\%$ である。

【0039】

【化6】

※-ヘキサジオール118部に、触媒下(KOH)に付加重合させたエチレンオキシドの部数は3212部(付加モル数:73モル)で、上記方法よりOHVを測定し、OHV33.7より重量平均分子量3330を得

た。

【0041】つぎに、上記中間物質(1)2719.8部に、ブチレンオキシド470.45部(付加モル数:8モル)付加重合せしめ、OHV28.7より重量平均分子量3906の中間物質(2)を得た。この中間物質(2)3497.58部に、もう一度エチレンオキシドを2876.15部(付加モル数:73モル)付加重合せしめ、OHV15.5より重量平均分子量7118のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0042】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、テトラデカン-1,14-ジカルボン酸ジメチルを5.29部(当量比=1/1.2)加え、エステル交換反応を行い、実施例1と同様の方法で分子量測定を行い、重量平均分子量50000の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は6.9である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰返し単位から構成され、X, R₂, m, n, pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰返し数m, n, pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=92/8$ (エチレンオキシド部分は92%)に設定され、繰返し単位m, pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)=50\%$ である。

【0043】

【化7】

X: $-O(CH_2)_6O-$

R₂: $-(OCO-(CH_2)_8-OCO)-$

m=73, n=8, p=73

【0044】

【実施例5】エチレングリコールを用い、上記実施例1*

X: $-OCH_2CH_2O-$

R₂: $-OCO-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_4-OCO-$

m=77, n=20, p=142

【0048】

【比較例1】上記実施例1と同様にしてポリアルキレンオキシド化合物を作製した。このとき、中間物質(1)を得るためエチレングリコール62部に、触媒下(KOH)に付加重合せたエチレンオキシドの部数は3608部(付加モル数:82モル)で、上記方法よりOHVを測定し、OHV30.6より重量平均分子量3670を得た。

【0049】つぎに、中間物質(1)3303部に、ブチレンオキシド907.2部(付加モル数:14モル)付加重合せしめ、OHV24.0より重量平均分子量4678の中間物質(2)を得た。この中間物質(2)3789.18部に、もう一度エチレンオキシドを4419.36部(付加モル数:124)付加重合せしめ、OHV

*と同様にしてポリアルキレンオキシド化合物を作製し

た。このとき、中間物質(1)を得るためエチレングリコール62部に、触媒下(KOH)に付加重合せたエチレンオキシドの部数は6776部(付加モル数:154モル)で、上記方法よりOHVを測定し、OHV16.4より重量平均分子量6838を得た。

【0045】つぎに、中間物質(1)6154.2部に、ブチレンオキシド2592部(付加モル数:40モル)付加重合せしめ、OHV11.5より重量平均分子量9718の中間物質(2)を得た。この中間物質(2)7871.58部に、もう一度エチレンオキシドを10121.76部(付加モル数:284モル)付加重合せしめ、OHV5.1より重量平均分子量22214のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0046】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、8,12-イコサジエン二酸ジメチルを2.14部(当量比=1/1.3)加え、エステル交換反応を行い、実施例1と同様の方法で分子量測定を行い、重量平均分子量250000の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は11.3である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰返し単位から構成され、X, R₂, m, n, pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰返し数m, n, pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=87/13$ (エチレンオキシド部分は87%)に設定され、繰返し単位m, pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)=65\%$ である。

30 【0047】

【化8】

※HV11.1より重量平均分子量10134のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

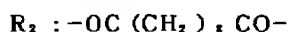
【0050】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、セバシン二酸ジメチルを2.38部(当量比=1/1.05)加え、エステル交換反応を行い、実施例1と同様の方法で分子量測定を行い重量平均分子量150000の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は14.8である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰返し単位から構成され、X, R₂, m, n, pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰返し数m, n, pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=9/1$ (エチレンオ

13

シキド部分は90%)に設定され、繰り返し単位m, pより計算される重量割合において、 $p/(m+p) = 60\%$ である。

【0051】

【化9】



$$m=41, n=7, p=62$$

【0052】

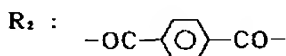
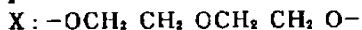
【比較例2】ジエチレングリコール106部に、触媒下(KOH)、エチレンオキシドを7128部(付加モル数: 162モル)単独で付加重合させて、ポリアルキレンオキシド化合物の中間物質(1)を得た。この中間物質(1)のOHVを測定し、OHV15.5より重量平均分子量7234を得た。

【0053】つぎに、中間物質(1)6510.6部にブチレンオキシド2851.2部(付加モル数: 44モル)付加重合せしめ、OHV10.8より重量平均分子量10402の中間物質(2)を得た。その後、中間物質(2)8425.62部に、もう一度エチレンオキシドを3849.12部(付加モル数: 108モル)付加重合せしめ、同様にOHV7.4より重量平均分子量15154のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0054】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、テレフタル酸ジメチルを1.41部(当量比=1/1.1)加え、エステル交換反応を行い実施例1と同様分子量測定を行い、重量平均分子量6000の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は4.0である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位から構成され、X, R₂, m, n, pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰り返し数m, n, pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=79/21$ (エチレンオキシド部分は79%)に設定され、繰り返し単位m, pより計算される重量割合において、 $p/(m+p) = 40\%$ である。

【0055】

【化10】



$$m=81, n=22, p=54$$

【0056】

【比較例3】プロピレングリコール76部に、触媒下(KOH)、エチレンオキシドを4664部(付加モル数: 106モル)単独で付加重合させてポリアルキレン

14

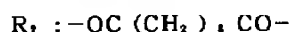
オキシド化合物の中間物質(1)を得た。この中間物質(1)のOHVを測定し、OHV23.7より重量平均分子量4740を得た。

【0057】つぎに、中間物質(1)4266部に、ブチレンオキシド907.2部(付加モル数: 14モル)付加重合せしめ、OHV19.5より重量平均分子量5748の中間物質(2)を得た。その後、中間物質(2)4655.88部に、もう一度エチレンオキシドを3492.72部(付加モル数: 98モル)付加重合せしめ、同様にOHV11.2より重量平均分子量10060のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

【0058】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、セバシン酸ジメチルを2.51部(当量比=1/1.1)加え、エステル交換反応を行い実施例1と同様に分子量測定を行い、重量平均分子量7500の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は7.5である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位から構成され、X, R₂, m, n, pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰り返し数m, n, pより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=90/10$ (エチレンオキシド部分は90%)に設定され、繰り返し単位m, pにより計算される重量割合において、 $p/(m+p) = 48\%$ である。

【0059】

【化11】



$$m=53, n=7, p=49$$

【0060】

【比較例4】1,6-ヘキサジオール118部に、触媒下(KOH)、エチレンオキシドを3784部(付加モル数: 86モル)単独で付加重合させてポリアルキレンオキシド化合物の中間物質(1)を得た。この中間物質(1)のOHVを測定し、OHV28.8より重量平均分子量3902を得た。

【0061】つぎに、中間物質(1)3511.8部にブチレンオキシド1684.8部(付加モル数: 26モル)付加重合せしめ、OHV19.4より重量平均分子量5774の中間物質(2)を得た。その後、中間物質(2)4676.94部に、もう一度エチレンオキシドを12260.16部(付加モル数: 344モル)付加重合せしめ、同様にOHV5.4より重量平均分子量20910のポリアルキレンオキシド化合物を作製した。

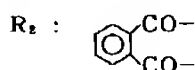
【0062】ついで、このポリアルキレンオキシド化合物100部に、フタル酸ジメチルを1.12部(当量比=1/1.21)加えエステル交換反応を行い、実施例1と同様に分子量測定を行い、重量平均分子量2400

15

00の吸水性高分子化合物を得た。(得られた吸水性高分子化合物の重量平均分子量を上記ポリアルキレンオキシド化合物の分子量で除算した値は11.5である。)この吸水性高分子化合物は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位から構成され、X、R₂、m、n、pは下記のとおりである。また、式(1)のA中、繰り返し数m、n、pにより計算される重量比は、 $44(m+p)/72n=91/9$ (エチレンオキシド部分は91%)に設定され、繰り返し単位m、pより計算される重量割合において、 $p/(m+p)=80\%$ である。

【0063】

【化12】



$$m=43, n=13, p=172$$

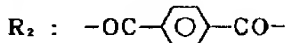
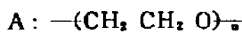
【0064】

【比較例5】エチレングリコール62部にエチレンオキシド11968部(付加モル数:272モル)を単独で付加重合させてポリエチレングリコールを作製した。実施例1と同様にOHV測定し、OHV9.3より重量平均分子量12030を得た。

【0065】について、このポリエチレングリコール100部に、フタル酸ジメチルを1.85(当量比=1/1.15)加え、エステル交換反応を行い、実施例1と同様の方法で分子量測定を行い、分子量13000の水溶性高分子化合物を得た。(下記の一般式で表される繰り返し単位からなり、式中のA、X、R₂は下記のとおりである。)この水溶性高分子化合物を水で5%水溶液とし、これに密度0.46の基紙を5分間浸漬し、金網上で3分間放置した後、60℃のオーブンで60分間乾燥させた。その後、低圧水銀ランプ(254nm)で20分間照射することにより目的とする吸水紙を得た。

【0066】

【化13】



$$m=136$$

【0067】このようにして得られた実施例品および比較例品の吸水性材料を用いて、その特性である吸水倍率、水に対する溶出率、フィルム成形性を測定・評価した。その結果を下記の表1に示す。なお、上記各特性は、下記の方法に従って測定した。

【0068】〔フィルム成形性〕各実施例品および比較例品について、Tダイ押出機(スクリー径:20mm)を用いて、厚み100μmのフィルムを製造し、J

16

IS K7127に準じて機械物性を測定した。得られた測定値から、引張強度が100kg/cm²以上で伸び率が500%以上のものをフィルム成形性ありとして○、上記引張強度および伸び率のいずれか一方、もしくは双方ともその値(物性)が満たないものをフィルム成形性なしとして×と表示した。

【0069】〔吸水倍率〕Tダイ押出機(スクリー径:20mm)を用いて、厚み100μm×17cm×17cmのフィルムを作製してその重量(a)を測定した。そして、上記フィルムを、水温(25℃)の蒸留水250gの入ったビーカーに30分浸漬した。一方、予め、蒸留水に浸漬した後取り出して5分間放置し、落下水のないことを確認して重量(b)を測定した濾紙を準備した。そして、上記濾紙で浸漬後のサンプルを濾過した。5分間放置した後、濾紙からの水滴の落下のないことを確認した。その後、濾紙と吸水体の重量(c)を測定した。そして、下記の式から吸水倍率を算出した。

【0070】

$$\text{【数1】吸水倍率(倍)} = (c-b)/a$$

20 【0071】〔水に対する溶出率〕

溶出率1:上記吸水倍率で作製した濾液を自動TOC分析計(型式:MODEL-1555、湯浅アイオニクスKK製)を用いてフィルムの有機炭素含量を測定した。その後、下記の式によりフィルムより溶出した有機炭素含量(%)を溶出率として表示した。

【0072】

$$\text{【数2】溶出率(\%)} = \text{測定値(ppm)} \times (\text{蒸留水量} / \text{フィルム重量}) \div 10000$$

30 【0073】溶出率2:厚み100μm×面積100cm²のフィルムを、60℃の蒸留水400ccの入ったビーカー中に30分間温度を保持しながら浸漬し、その後、速やかに濾過して濾液を採取した。その濾液を上水道法の有機物測定に準じてKMnO₄消費量(ppm)測定を行い、この値をフィルムからの溶出量とした。

【0074】

【表1】

40

50

17

		吸水倍率 (倍)	水に対する溶出率		フィルム成形性
			溶出率 1 (%)	溶出率 2 (ppm)	
実施例	1	18	0.03	1.9	○
	2	20	0.08	2.4	○
	3	13	0.05	2.5	○
	4	15	0.08	2.5	○
	5	13	0.07	3.4	○
比較例	1	10	0.05	4.2	○
	2	3	0.33	10.5	○
	3	5	0.43	10.3	○
	4	6	0.44	12.1	○
	5	4	13.0	30<	—

【0075】上記表1の結果から、比較例品はフィルム成形性としては満足のいくものであったが、比較例2～5品は吸水性能に劣り、また水に対する溶出率が高いものであった。比較例1品に関しては比較例2～5品と比較すると吸水倍率は高く、かつ水に対する溶出率も小さい。しかしながら、実施例品においては、比較例2～5品はもちろん、比較例1品と比べても吸水倍率が10倍を超えて高く、かつ水に対する溶出率も低く、フィルム

18

成形性とともに全てにおいて満足のいくものであった。

【0076】

【発明の効果】以上のように、本発明の吸水性材料は、前記一般式(1)で表される特定の構造を有する吸水性高分子化合物を主成分とするものである。このように、式(1)中のアルキレンオキシド鎖部分の付加形態が、ブチレンオキシドの両端にエチレンオキシドが存在する形態をとり、さらに、式(1)中のR₂が直鎖状ジカルボン酸類化合物残基であって、かつ炭素数12～36のものとなる構成をとることから、水に対する溶出量が非常に少なく、しかも従来のものに比べて吸水倍率の高い吸水性に優れたものである。

【0077】そして、本発明の吸水性材料として、前記特定の範囲の重量平均分子量であるポリアルキレンオキシド化合物(A)と、炭素数12～36の直鎖状ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルの少なくとも一方(B)を反応させて得られる吸水性高分子化合物の、1分子中に有するジカルボン酸化合物残基の平均個数が3～21のものでは、フィルム成形性に優れ、吸水倍率が高く水に対する溶出量が極めて少なく、吸水性材料として特に有用となる。したがって、本発明の吸水性材料は、食品等の鮮度保持用材料となる吸水性シート(フィルム)、医薬品や化粧品の包装材として良好な性能を発揮する。